

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128415

(P2003-128415A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 F 7/16		C 0 1 F 7/16	4 G 0 7 6
H 0 1 B 1/08		H 0 1 B 1/08	5 G 3 0 1
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	T 5 H 0 1 8
// H 0 1 M 8/02		8/02	K 5 H 0 2 6
8/12		8/12	
審査請求 有 請求項の数12 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-321251 (P2001-321251)

(22) 出願日 平成13年10月18日 (2001.10.18)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 細野 秀雄

神奈川県大和市下鶴間2786-4-212

(72) 発明者 平野 正浩

東京都世田谷区松原5-5-6

(72) 発明者 林 克郎

神奈川県川崎市高津区諏訪1-9-23ボー
ルルメゾン I I -205

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

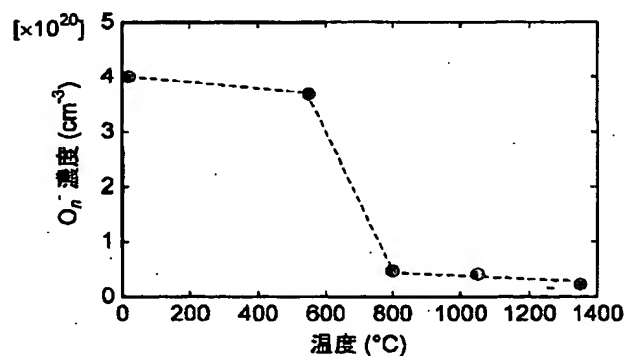
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物とその作成方法

(57) 【要約】

【課題】 活性酸素ラジカルなどの X^- イオンをより制御性良く選択的かつ可逆的に包接させることが可能なC12A7化合物の提供。

【構成】 CaとAlの混合原料を用い、焼成温度1200℃以上1449℃未満、酸素分圧0.1気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で固相反応させ、1200℃以上に保持した後、急冷することによりOH $^-$ イオンおよびO \cdot n $^-$ イオンラジカルなどの濃度を $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下にしか包接しないC12A7化合物を作成できる。該化合物を熱処理することにより、包接するOH $^-$ イオンの濃度が $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であり、O \cdot n $^-$ を $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 超の高濃度に包接するC12A7化合物を作成できる。該化合物を300℃以上850℃以下の温度領域で昇温または降温することによりO \cdot n $^-$ イオンラジカルを可逆的に包接・放出できる。該化合物は、酸化触媒、抗菌剤、イオン伝導体、固体電解質燃料電池用電極などに有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 X^- で表されるマイナスイ価のアニオンおよびアニオン分子の濃度を $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にしか包接しないことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 2】 X^- が、 OH^- イオンおよび O_n^- イオンラジカル（ただし、 n は 1 または 2 の整数）であることを特徴とする請求項 1 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 3】 包接する OH^- イオンの濃度が $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、 O_n^- を $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 4】 カルシウム (Ca) とアルミニウム (Al) を原子当量比で 12:14 の割合で含む混合原料を用い、焼成温度 1200°C 以上、 1449°C 未満、酸素分圧 0.1 気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で固相反応させ、 1200°C 以上に保持した後、急冷することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項 5】 カルシウム (Ca) とアルミニウム (Al) を原子当量比で 12:14 の割合で含む混合原料を用い、焼成温度 1200°C 以上、 1449°C 未満、酸素分圧 0.1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で固相反応させ、焼成温度から 300°C 以上 850°C の温度領域を徐冷することを特徴とする請求項 3 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項 6】 請求項 1 または 2 に記載される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、酸素分圧 0.1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で、 300°C 以上 850°C 以下の温度領域の一定温度に保持し、室温まで急冷または徐冷することを特徴とする請求項 3 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項 7】 請求項 1、2 または 3 に記載される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、酸素分圧 0.1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で、 300°C 以上 850°C 以下の温度領域で昇温または降温することを特徴とする O_n^- イオンラジカルの可逆的の包接・放出方法。

【請求項 8】 カルシウムとして炭酸カルシウム、水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムを、アルミニウムとして、酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムを原料とすることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項 9】 請求項 1、2、または 3 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた酸化触媒。

【請求項 10】 請求項 1、2、または 3 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた抗菌剤。

【請求項 11】 請求項 1、2、または 3 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いたイオン伝導体。

【請求項 12】 請求項 1、2、または 3 記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた固体電解質燃料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素ラジカルおよび OH^- イオン包接量を制御した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物 (C12A7 と称される)、その作成方法、その用途に関し、より詳しくは、 X^- で表されるマイナスイ価のアニオンおよびアニオン分子を低濃度しか含まない C12A7 とその作成法、該化合物中に O_n^- を制御して、可逆的かつ選択的に導入、放出させる方法、また、該化合物および O_n^- を多量に含んだ C12A7 化合物の用途に関する。なお、本明細書において、 O_n^- は、 O^- および O_2^- を一般化して記述したもので、 n は 1 または 2 の整数である。

【0002】

【従来の技術】1970年に、H. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶においては、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークには含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張した (H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547)。

【0003】本発明者らの一人である細野らは、 CaCO_3 と Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として空气中で 1200°C の温度で固相反応により合成した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中に $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案している (H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Che. 26, 1193, 1987, 「材料科学」, 第33巻, 第4号, p171~172, 1996)。

【0004】本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略 12:14 の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、 10^{20} cm^{-3} 以上の高濃度の活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を新たに見出した。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラジカルの同定法、および該化合物の用途に関して、特許出願した (特願2001-49524, PCT/JP01/03252)。

【0005】さらに、本発明者は、水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で水和反応させた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉末を、酸素雰囲気中で焼成することにより、 OH^- 濃度 10^{21} cm^{-3} 以上含む C12A7 化合物を合成し、その化合物自体、製法、 OH^- イオンの同定法、および該化合物の応用に関し、特許出願している (特願2001-117546)。

【0006】 C12A7 中に、高濃度の活性酸素ラジカ

ルイオンが含まれる機構に関して、本発明者らは、C12A7中に存在するフリー酸素と、C12A7中に侵入した雰囲気中の酸素分子が可逆的に反応するためと提案した。また、OH⁻イオンが高濃度に含まれる機構に関しては、本発明者らは、C12A7中に存在するフリー酸素と、C12A7中に侵入した雰囲気中の水分子が可逆的に反応するためと提案した。その機構の詳細な説明は、以下の通りである。

【0007】図1は、12CaO・7Al₂O₃の結晶構造を示す模式図である。12CaO・7Al₂O₃は、立方晶の結晶系(格子定数=11.97Å)で空間群はI43dで、単位格子あたり2式量の酸素イオンが存在する。融点は、1449℃である。該結晶はAlO₄の4面体が、重合したネットワーク構造にCa²⁺イオンが配した構造をとっており、結晶格子中に空隙(ケージ)を有している。

【0008】2(12CaO・7Al₂O₃)=Ca₂₄Al₂₈O₆₄=[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺・2O²⁻であり、O²⁻はフリー酸素と呼ばれ、ケージの中に存在している。一般に、O²⁻は、固体構造中では常にカチオンで配位されており、フリーな状態になることはほとんどない。しかし、12CaO・7Al₂O₃結晶中では、O²⁻イオンは、ケージ内に存在し、カチオンと結合できず、フリーな状態になっている。この状態は、固体表面に吸着した状態と類似しており、化学的に非常に活性な状態であると考えられる。

【0009】ケージ内に包接されたO²⁻イオンは、ケージ内にあるため、直接、外界雰囲気との反応が防がれている。しかし、高温度になると、熱膨張でケージのサイズが大きくなり、雰囲気からの酸素分子がケージのボトルネックを通過できるようになりケージ内に包接される。その結果以下の反応が起こる。O²⁻(ケージ内)+O₂(ケージ内)=O⁻(ケージ内)+O₂⁻(ケージ内)この反応の結果、C12A7中には、大量の活性酸素ラジカルイオンが包接される。

【0010】すなわち、単位胞あたり2ヶ存在する酸素イオンO²⁻から2つのOn⁻が生成される。On⁻を高濃度に包接する12CaO・7Al₂O₃化合物は、[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺・(2-m)O²⁻(2m)On⁻と記述される。ここで、m≤2であり、On⁻とO²⁻はケージ内に包接されている。ケージ内の酸素分子と雰囲気中の酸素分子は、ケージのボトルネックを通過できる高温域では、雰囲気中の酸素分子と平衡状態にある。一般的には、ボイル・シャルルの法則により、温度が高くなると、C12A7中の酸素分子は減少するので、より高温では、活性酸素イオンラジカルは減少すると考えられる。

【0011】合成されたC12A7にH₂Oが含まれていると、O²⁻(ケージ内)+H₂O(ケージ内または結晶格子間)=2OH⁻(ケージ内)の反応が起こり、

ケージ内にOH⁻イオンが包接される。OH⁻を高濃度に包接する12CaO・7Al₂O₃化合物は、[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺・(2-m)O²⁻(2m)OH⁻と記述される。ここで、m≤2であり、OH⁻とO²⁻はケージ内に包接されている。H₂O分子がケージのボトルネックを通過できる温度域では、ケージ中のH₂Oは、雰囲気中の水蒸気と平衡状態にある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】X⁻イオン包接機構では、On⁻および/またはOH⁻を高濃度に包接させるための出発化合物として化学当量組成C12A7を仮定しているが、その化合物の実存性、特に、その化合物の作成方法は知られていなかった。もし、X⁻イオンを含まないC12A7化合物、すなわち、化学当量組成の酸素元素を含むC12A7化合物、あるいは、実質的に化学当量組成とみなせるC12A7化合物が作成できれば、活性酸素ラジカルなどのX⁻イオンを該化合物中に、より制御性良く、選択的かつ可逆的に包接させることが可能になると期待される。

【0013】OH⁻イオンは、O₂⁻イオンラジカルおよび/またはO⁻イオンラジカルに比べ、より安定に包接されており、1200℃以上の高温で長時間焼成しないと、雰囲気中に放出されない。また、X⁻イオンの総濃度は、最大、O²⁻濃度の二倍であるので、C12A7化合物中に包接されるOH⁻イオン濃度を低減化しないと、On⁻イオンラジカルなど他のX⁻イオンの包接濃度を高めることができない。すなわち、C12A7化合物中のOH⁻イオン濃度を低減することができれば、OH⁻以外のX⁻イオン包接濃度を大きくすることができる。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、12CaO・7Al₂O₃化合物を作成し、該化合物を850℃以上の温度で、雰囲気を制御した条件下で長時間保持した後、該化合物を、例えば、約100℃/秒以上の降温速度により急冷し、OH⁻イオンおよびOn⁻イオンを2×10¹⁹cm⁻³以下にしか含まないC12A17を得た。

【0015】該化合物は、2分子を含む単位胞に66個の酸素をもつ(2個のケージに包接された酸素イオンと64個の格子酸素)化学当量組成のC12A7化合物と近似される。該化合物を制御した雰囲気中で、300℃以上850℃以下、望ましくは、400℃以上600℃以下の領域の一定温度に保つ、あるいは、緩やかに温度を上下させることにより、可逆的に、活性酸素ラジカルを包接、放出させることができる。

【0016】また、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料、望ましくは、炭

酸カルシウムと γ -酸化アルミニウムを分子当量で12:7で混合した原料を、酸素分圧0.1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下、好ましくは酸素分圧1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-4} 気圧以下に制御した雰囲気内で、1200℃以上、好ましくは1300℃の高温の条件下で、固相反応させ、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られる。

【0017】該雰囲気内で、得られた化合物を室温まで、例えば、約600℃/時間以下、好ましくは約100℃/時間以下の降温速度により徐冷した場合、該化合物には O^- イオンが 10^{19}cm^{-3} を超えて包接されている。また、 OH^- イオンは、 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下しか含まれていない。該雰囲気内で850℃以上、好ましくは900℃以上に保持し、その後、300℃以下、好ましくは室温にまで、例えば、約100℃/秒以上の降温速度により急冷することにより、 O^- を $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下にすることができる。

【0018】すなわち、こうして得られた $\text{C}12\text{A}7$ 化合物には、 X^- で表されるマイナス価のアニオンおよびアニオン分子を、濃度 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下にし20か包接しない。 X^- で表されるマイナス価のアニオンおよびアニオン分子とは、 OH^- 、 O^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、および Au^- である。活性酸素種 O^{2-} 及び/または O^- 包接量は、電子スピン共鳴およびラマン散乱スペクトルにより分析できる。

【0019】図2、3に、 O^- を包接する $\text{C}12\text{A}7$ 化合物のそれぞれ室温および77Kでの電子スピン共鳴スペクトルを示す。用いたマイクロ波は、9.75GHzである。室温では、磁界343mTに対称的な形状を持つ $g=2.02$ の吸収バンドが観測され、この吸収強度から、包接された O^- 濃度を定量することができる。また、77Kの吸収バンドには、いくつかの構造が見られる。吸収バンドは、 $g_x=2.00$ 、 $g_y=2.01$ 、 $g_z=2.07$ にて規定される O_2^- イオンラジカルによる吸収バンドと、 $g_x=g_y=2.04$ 、 $g_z=2.00$ にて規定される O^- イオンラジカルの吸収バンドの重ね合わせによって構成されている。それぞれの吸収バンドの強度から、 O_2^- および O^- イオンラジカルの包接濃度を定量することができる。

【0020】図4に、 O_2^- ラジカルイオン濃度が、それぞれ、 $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、および $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 包接されている $\text{C}12\text{A}7$ 化合物の室温でのラマン散乱スペクトルを示す。 O_2^- の濃度は、別途、電子スピン共鳴吸収バンド強度から定量した。 O_2^- イオンラジカルを $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 包接した $\text{C}12\text{A}7$ 化合物では、ラマンシフト 1128cm^{-1} に、 O_2^- イオンラジカルによるピークが見られる。該ラマンピークの強度から、包接されている O_2^- を定量することができる。また、 OH^- イオン種包接量は、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルにより分析できる。50

【0021】 OH^- イオンを包接する $\text{C}12\text{A}7$ 化合物の室温での、赤外吸収スペクトルを図5に示す。 3550cm^{-1} 付近に、 OH^- イオンに基づく吸収バンドが観測される。この吸収バンドから、 OH^- イオンのモル吸光係数 ϵ を $\epsilon=90\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ として、 OH^- 濃度を定量することができる。 OH^- イオンを包接する $\text{C}12\text{A}7$ 化合物の室温でのラマン散乱スペクトルを図6に示す。ラマンシフト 3500cm^{-1} 近傍に、 OH^- イオンによるピークが見られる。該ピークの強度から、 OH^- イオンを定量することができる。 OH^- イオン濃度は、核磁気共鳴スペクトルから、定量することもできる。一方、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、および Au^- は、意図的に含有させない限り、 $\text{C}12\text{A}7$ に包接されることはない。

【0022】焼成雰囲気の水蒸気分圧が 10^{-3} 気圧以上のときは、包接される OH^- イオンが、 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 超になる。該化合物を酸素分圧0.1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下、好ましくは酸素分圧1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-4} 気圧以下に制御した雰囲気内で、1200℃以上で焼成すれば、 OH^- イオン濃度を減少させることができるが、この場合には、この温度に非常に長時間保持することが必要になる。

【0023】焼成温度が1200℃未満では、酸素分圧0.1気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸化雰囲気で焼成しても、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。焼成温度が1449℃を超えると、原料が熔融し、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。固相反応で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を合成する場合、原料は、炭酸カルシウムと γ -酸化アルミニウムが適しているが、水酸化カルシウムもしくは酸化カルシウムと水酸化アルミニウムもしくは各種酸化アルミニウム(α 、 δ 、 θ 相)の組み合わせでも合成は可能である。

【0024】活性酸素種を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の77Kでの電子スピン共鳴スペクトルは、 $g_x=2.00$ 、 $g_y=2.01$ 、 $g_z=2.07$ にて規定されるスペクトルと、 $g_x=g_y=2.04$ 、 $g_z=2.00$ にて規定されるスペクトルとの重ね合わせによって構成されている。これらの g 値はそれぞれ、固体中での O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの g 値と一致することから、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物には、 O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルが包接されていると結論される。

【0025】ESR吸収バンドは、室温では、対称的であり、77Kの低温では、非対称になる。これは、室温では、ケージ内で O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルは回転運動しているが、低温では、ケージの壁にある Ca^{2+} イオンと静電的に結合し、空間的に固定されていることに対応している。また、吸収バンドの強度から O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの

濃度を定量することができる。

【0026】該化合物のラマン散乱スペクトルには、 1130 cm^{-1} 付近に強い散乱ピークが見られる。このピークは、K. Nakamotoらによって報告されている(K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 1978, Wiley) O_2^- イオンラジカルのピークに一致する。ESRの吸収バンドと、ラマン散乱強度には、相関関係があり、ラマン散乱強度から、包接されている O_2^- イオンラジカル強度を定量することができる。

【0027】 $\text{O}n^-$ イオンラジカルを、 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に含むC12A7化合物には、 OH^- が、 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 濃度以下しか含まれていない。 OH^- 濃度は、 3560 cm^{-1} 付近の赤外光吸収スペクトルを用いて定量できる(特願2001-117546)。

【0028】こうして得られた OH^- イオン包接量 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以下かつ $\text{O}n^-$ イオン包接量 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以下のC12A7化合物を、酸素分圧 0.1 気圧以上、好ましくは、 1 気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中、 300°C から 850°C 、好ましくは、 400°C から 600°C の温度領域の一定温度に保持することにより、該化合物中に $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に $\text{O}n^-$ イオンを含ませることができる。

【0029】一定温度に保持する代わりに、乾燥酸素中雰囲気中で高温焼成した該C12A7化合物を、高温状態から温度を降下させ、その際、 300°C から 850°C の温度域を徐冷させても良い。徐冷速度は、該C12A7化合物の焼成の程度により成長した結晶粒子の大きさによるが、概ね $600^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下であれば良い。

【0030】該C12A7化合物に含まれた $\text{O}n^-$ イオンは、包接された酸素分子を介して、雰囲気中の酸素分子と平衡状態にあるので、 300°C 以上の高温では、一部、雰囲気中の酸素分子と交換する。該C12A7化合物を電気絶縁状態に置くと、電気中性を保つ必要があるために、 $\text{O}n^-$ イオンは、該化合物に電子を奪われ、雰囲気中に、電気的中性な酸素ラジカル($\text{O}\cdot$)または酸素分子として放出される。該化合物に電場を印加し、外部からの電子供給を行なうと、 $\text{O}n^-$ イオンを、そのまま、雰囲気中に、放出させることができる。

【0031】また、表面に酸化されやすい化合物または分子が付着した場合は、電場を印加しなくても、 $\text{O}n^-$ イオン、特に O^- イオンラジカルは、付着した化合物または分子を酸化する。この場合は、酸化された化合物あるいは分子から、電子が該C12A7化合物に移動し、電気中性が保たれる。表面近傍の O_2^- イオンラジカルおよび/または O^- イオンラジカルは移動・放出されやすいので、炭化水素化合物のように酸化されやすい化合物に対しては 300°C 以下の低温でも該酸化反応が起こる。

【0032】すなわち、該C12A7化合物の表面では、 300°C 以下の低温でも酸化反応が起こるので、該C12A7化合物を 300°C 以下の低温で作用する酸化触媒および抗菌材として利用することができる。C12A7に包接された $\text{O}n^-$ イオンラジカルが電場で取り出される。または $\text{O}n^-$ が被酸化物との反応により消費されたときは、雰囲気中の O_2 がC12A7中に取り込まれ、 O_2^- との反応で $\text{O}n^-$ イオンラジカルが生成される。

10 【0033】すなわち、該C12A7化合物は、 300°C から 850°C に保持すると、雰囲気中の酸素分子を O_2^- イオンラジカルおよび/または O^- イオンラジカルに変換させる機能を有する。したがって、該化合物を酸素含有雰囲気中に保持すれば、酸化触媒作用を継続させることができる。酸素を含む自動車エンジン排ガスを該C12A7化合物に接触させることにより、自動車エンジン排ガス中に含有される炭化水素、炭素微粒子などの不完全燃焼化合物を酸化することができる。よって、該C12A7化合物は、自動車エンジン排ガス浄化触媒として有用である。

20 【0034】 300°C 以上の高温で、 $\text{O}n^-$ イオンまたは酸素イオンあるいは酸素分子を放出させることができるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて、有機物を酸化することができる。 $\text{O}n^-$ イオン、特に、 O^- イオンは、優れた抗菌作用を持つことが知られており、 $\text{O}n^-$ イオンを多量に包接する本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を抗菌剤として使用することができる。表面での酸化反応は、 300°C より低温でも発生する。

30 【0035】該化合物中の $\text{O}n^-$ は、 850°C 以下では、化合物中に保持され、比較的フリーな状態で存在して、結晶中を移動できるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、イオン伝導体として使用することができる。 X^- イオンを $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以下にしか包接しない、すなわち、包接 O^{2-} イオンを高濃度に含むC12A7化合物は、 O^{2-} イオンの移動によるイオン伝導体として使用することができる。また、該化合物の有するイオン伝導性と、各種化合物を酸化する能力を組み合わせることにより、酸化物固体燃料電池の電極材料として用いることができる。

40 【0036】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例1

炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、水蒸気圧: 10^{-4} 気圧以下の乾燥酸素1気圧の雰囲気中、 1300°C で2時間焼成した。その後、該乾燥酸素雰囲気中の室温領域に移動させ、そこに設置した水冷した白金ブロックに接触させた。この冷却過程での冷却速度は、約 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ と計算された。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。

【0037】得られた化合物中に含まれるOH⁻イオン濃度は、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下と定量された。また、得られた化合物中に含まれるOn⁻イオンラジカル濃度は、電子スピン共鳴スペクトルから $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と定量された。すなわち、乾燥酸素雰囲気中で合成したC12A7化合物を、室温まで、急冷することにより、OH⁻イオンおよびOn⁻イオンラジカルを、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にしか含まないC12A7化合物が得られることが示された。

【0038】実施例2

炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、水蒸気分圧： 10^{-4} 気圧以下の乾燥酸素1気圧の雰囲気中で、1300℃で2時間焼成し、そのまま乾燥酸素1気圧中で600℃/時間の速度で、室温まで徐冷して合成した。得られた化合物は12CaO・7Al₂O₃であることをX線回折により確認した。得られた化合物中に含まれるOH⁻イオン濃度は、赤外線吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下と定量された。また、該化合物中に含まれるOn⁻イオン濃度は電子スピン共鳴スペクトルからO₂⁻イオンラジカルおよびO⁻イオンラジカルの濃度は、それぞれ $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と定量された。すなわち、乾燥酸素雰囲気中で合成したC12A7化合物を室温まで徐冷することにより、OH⁻イオンを $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか含まず、On⁻イオンを $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 含むC12A7化合物が得られた。

【0039】実施例3

炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、水蒸気を含む空気中（酸素分圧：0.2気圧、水蒸気分圧： 10^{-3} 気圧）で、1300℃で2時間焼成した後、さらに乾燥酸素1気圧の雰囲気中で、1300℃で2時間焼成し、そのまま乾燥酸素1気圧中で600℃/時間の速度で、室温まで徐冷して合成した。得られた化合物は12CaO・7Al₂O₃であることをX線回折により確認した。

【0040】得られた12CaO・7Al₂O₃化合物中に含まれるOH⁻イオンは、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下と定量された。また、該化合物に含まれるO₂⁻イオンラジカル濃度をESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、ESRスペクトルから、O⁻イオンラジカルが $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 包接されていることがわかった。

【0041】実施例2および実施例3で得られた12CaO・7Al₂O₃化合物に包接されるOn⁻の総量は、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で、単位格子あたり0.8で、理論的に予想される最大合計値 $2+2=4$ の20%である。

【0042】実施例4

実施例2で得られた12CaO・7Al₂O₃の昇温・降温質量変化を測定した。測定室の雰囲気は、真空であった。その結果を、図7に示す。実施例1で得られた化合物は、昇温カーブでは、600~1350℃の温度範囲にわたって、質量の減少が見られ、さらに、降温カーブでも、昇温カーブに対応して、1400~900℃及び800~600℃の温度領域で、質量の増加が見られる。

10 【0043】実施例2で得られた12CaO・7Al₂O₃化合物を、降温カーブの白丸で示した各温度（1350℃、1050℃、800℃および550℃）まで、乾燥酸素雰囲気中で4℃/分の降温速度で徐冷し、その温度に30分間保持した後、約100℃/秒の降温速度で、室温まで急冷した。急冷した各試料のOn⁻濃度を電子スピン共鳴スペクトルから定量した。得られたOn⁻イオン濃度を図8に示した。この濃度は、急冷開始温度でのOn⁻イオン包接量を示している。

20 【0044】したがって、On⁻イオンの包接は、550℃程度の温度から開始され、それより高温になると、包接量は次第に減少し、850℃以上では、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか包接されていないことが示された。また、この包接は可逆反応であり、温度の上下により、On⁻イオンを雰囲気に取り出せることが示された。さらに、850℃以上の高温から、試料を急冷することにより、On⁻イオン及びOH⁻イオンを $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか含まないC12A7化合物が得られることも示された。

【0045】比較例1

30 化学当量比のCaCO₃とγ-Al₂O₃の混合粉末を、水蒸気圧 8×10^{-3} 気圧を含む大気中で、温度1300℃で固相反応させて、室温まで600℃/時間の降温速度で冷却して合成した。得られた粉末を200MPaの圧力で静水圧プレスすることによって得られた圧粉体を、酸素分圧1気圧、水蒸気分圧 10^{-4} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気下で1300℃で12時間から48時間焼結した。12時間、24時間、48時間焼結した試料中に含まれるOH⁻イオン濃度を赤外吸収スペクトルから定量した。

40 【0046】OH⁻イオン濃度の焼結時間依存性を図9に示す。この図9から、水蒸気を 1×10^{-4} 気圧以上含む雰囲気中で合成したC12A7化合物には $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のOH⁻イオンが含まれ、該化合物を乾燥酸素雰囲気中1300℃で1000時間焼成しても、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のOH⁻イオンを包接しつづけることが分かる。

50 【0047】すなわち、水蒸気圧の高い雰囲気中で焼成すると、OH⁻イオンが $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に含まれること、一度包接されたOH⁻イオンは、乾燥酸素中で焼成しても、短時間では、濃度を減少させるこ



11

とができないことが示された。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7 化合物) の結晶構造を示す模式図である。

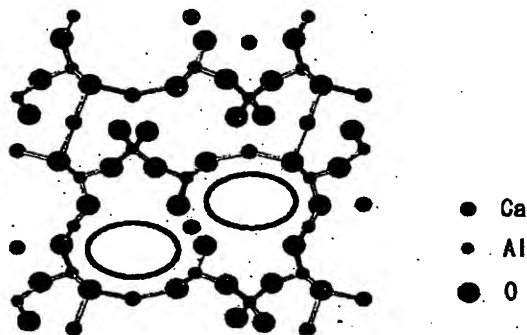
【図2】図2は、 O_n^- を含む C12A7 化合物の室温での電子スピン共鳴スペクトルの例を示すグラフである。

【図3】図3は、 O^- ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) イオンラジカルのみを含む C12A7 化合物および O^- ($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) と O_2^- ($3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を同時に含む C12A7 化合物の77Kでの電子スピン共鳴スペクトルの例を示すグラフである。

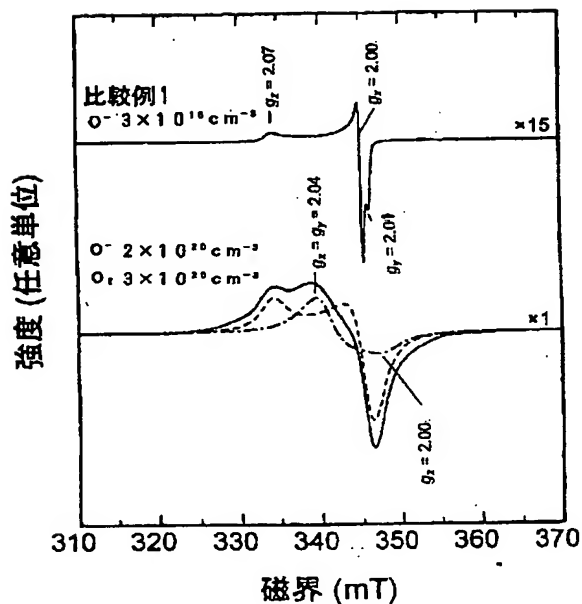
【図4】図4は、 O_2^- イオンラジカルを $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 含む C12A7 化合物のラマン散乱スペクトルの例を示すグラフである。

*

【図1】



【図3】



特開2003-128415

12

* 【図5】図5は、 OH^- イオンによる、 3560 cm^{-1} 近傍の赤外吸収スペクトルの例を示すグラフである。

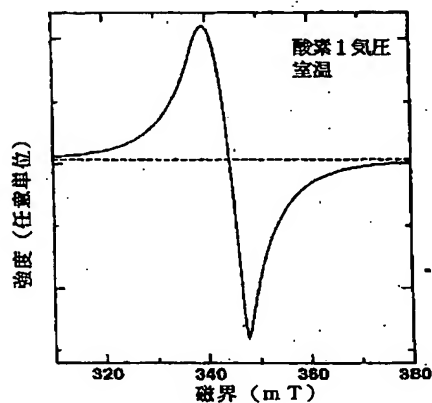
【図6】図6は、 OH^- イオンによる、 3500 cm^{-1} 近傍のラマン散乱ピークの例を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例2で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の昇温・降温質量変化を示すグラフである。

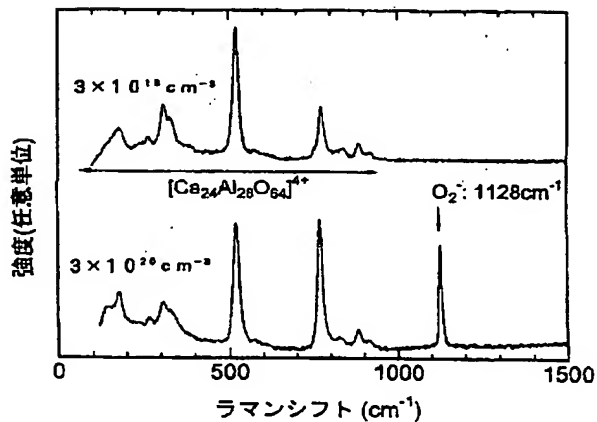
【図8】図8は、実施例2で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、急冷した試料の O_n^- 濃度を示すグラフである。

【図9】図9は、比較例1で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に包接される OH^- イオンの濃度の温度 1300°C における焼結時間による変化を示すグラフである。

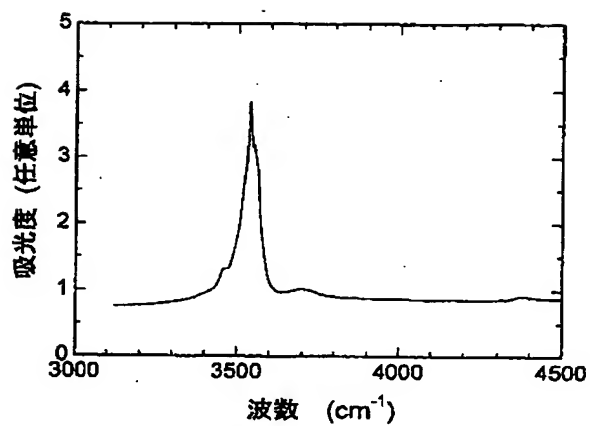
【図2】



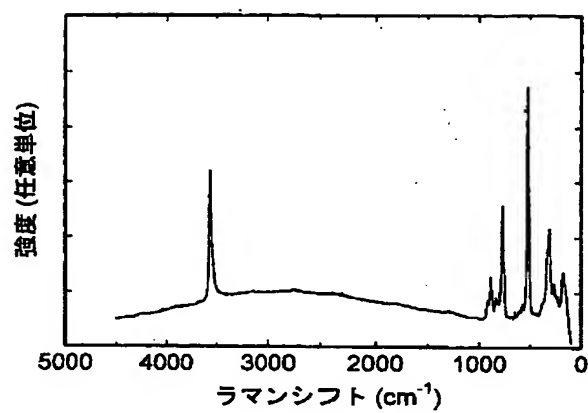
【図4】



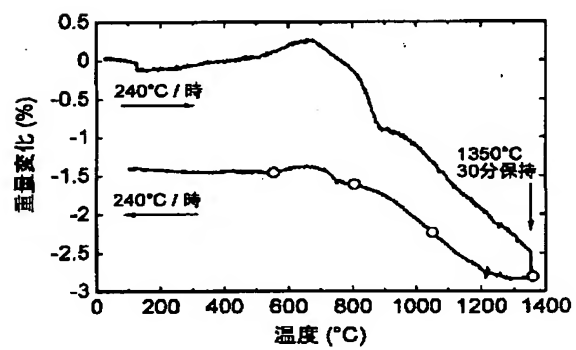
【図5】



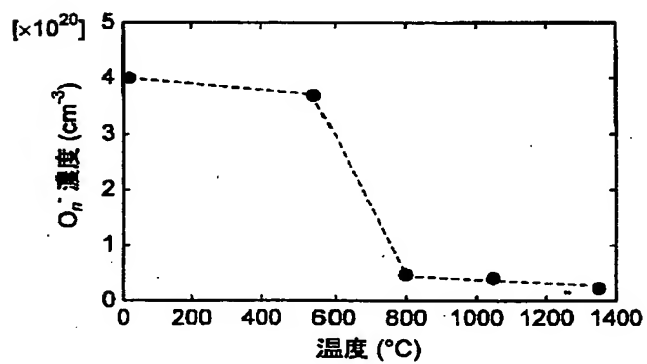
【図6】



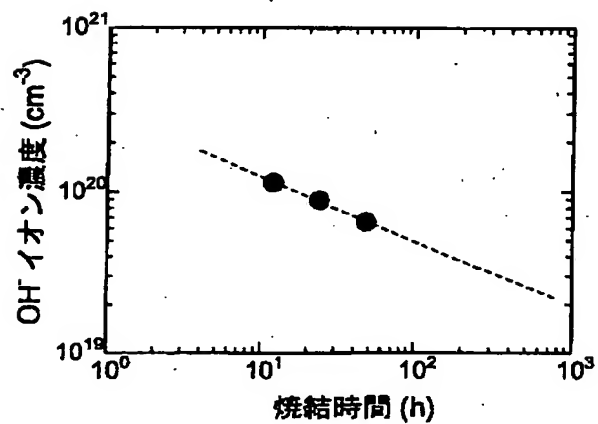
【図7】



【図8】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成15年1月24日(2003. 1. 24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物とその作成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X^- で表されるマイナスイオンおよびアニオン分子の濃度を $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下にしか包接しない化学当量組成に近似することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項2】 X^- が、 OH^- イオンおよび O^{n-} イオンラジカル(ただし、 n は1または2の整数)であることを特徴とする請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項3】 包接する OH^- イオンの濃度が $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下である化学当量組成に近似する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に、 O^{n-} を $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 超の高濃度に包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項4】 カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)を原子当量比で12:14の割合で含む混合原料を用い、焼成温度1200℃以上、1449℃未満、酸素分圧0.1気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で固相反応させ、1200℃以上に保持した後、急冷することにより、 X^- で表されるマイナスイオンおよびアニオン分子の濃度を $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下にしか包接しない化合物を得ることを特徴とする請求項1または2に記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項5】 カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)を原子当量比で12:14の割合で含む混合原料を用い、焼成温度1200℃以上、1449℃未満、酸素分圧0.1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で固相反応させ、焼成温度から300℃以上800℃以下の温度領域を徐冷することにより、包接する OH^- イオンの濃度が $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であり、 O^{n-} を $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 超の高濃度に包接する化合物を得ることを特徴とする請求項3記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項6】 請求項1または2に記載される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、酸素分圧0.1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で、300℃以上800℃以下の温度領域の一定温度に保持し、室温まで急冷または徐冷することを特徴とする請求項3

記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項7】 請求項1、2または3に記載される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、酸素分圧0.1気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中で、300℃以上800℃以下の温度領域で昇温または降温することを特徴とする O^{n-} イオンラジカルの可逆的包接・放出方法。

【請求項8】 カルシウムとして炭酸カルシウム、水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムを、アルミニウムとして、酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムを原料とすることを特徴とする請求項4または5記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項9】 請求項1、2、または3記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた酸化触媒。

【請求項10】 請求項1、2、または3記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた抗菌剤。

【請求項11】 請求項1、2、または3記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いたイオン伝導体。

【請求項12】 請求項1、2、または3記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた固体電解質燃料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 O^{n-} で示す酸素ラジカルイオンおよび OH^- イオンの包接量を制御した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物($\text{C}12\text{A}7$ と称される)、その作成方法、その用途に関する。なお、本明細書において、 O^{n-} は、 O^- および O_2^- を一般化して記述したもので、 n は1または2の整数である。

【0002】

【従来の技術】1970年に、H. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶においては、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークには含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張した(H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547)。

【0003】本発明者らの一人である細野らは、 CaCO_3 と Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として空気中で1200℃の温度で固相反応により合成した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中に $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案している(H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1987, 「材料科学」, 第33巻, 第4号, p171~172, 1996)。

【0004】本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、 10^{20}cm^{-3}

m^{-3} 以上の高濃度の活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を新たに見出した。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラジカルの同定法、および該化合物の用途に関して、特許出願した（特願2001-49524, PCT/JP01/03252）。

【0005】さらに、本発明者は、水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で水和反応させた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉末を、酸素雰囲気中で焼成することにより、 OH^- 濃度 10^{21} cm^{-3} 以上含む $\text{C}12\text{A}7$ 化合物を合成し、その化合物自体、製法、 OH^- イオンの同定法、および該化合物の応用に関し、特許出願している（特願2001-117546）。

【0006】 $\text{C}12\text{A}7$ 中に、高濃度の活性酸素ラジカルイオンが含まれる機構に関して、本発明者らは、 $\text{C}12\text{A}7$ 中に存在するフリー酸素と、 $\text{C}12\text{A}7$ 中に侵入した雰囲気中の酸素分子が可逆的に反応するためと提案した。また、 OH^- イオンが高濃度に含まれる機構に関しては、本発明者らは、 $\text{C}12\text{A}7$ 中に存在するフリー酸素と、 $\text{C}12\text{A}7$ 中に侵入した雰囲気中の水分子が可逆的に反応するためと提案した。その機構の詳細な説明は、以下の通りである。

【0007】図1は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造を示す模式図である。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、立方晶の結晶系（格子定数 $= 11.97 \text{ \AA}$ ）で空間群は $\text{I}43\text{d}$ で、単位格子あたり2式量の酸素イオンが存在する。融点は、 1449°C である。該結晶は AlO_4 の四面体が、重合したネットワーク構造に Ca^{2+} イオンが配した構造をとっており、結晶格子中に空隙（ケージ）を有している。

【0008】 $2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66} = [\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$ であり、 O^{2-} はフリー酸素と呼ばれ、ケージの中に存在している。一般に、 O^{2-} は、固体構造中では常にカチオンで配位されており、フリーな状態になることはほとんどない。しかし、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中では、 O^{2-} イオンは、ケージ内に存在し、カチオンと結合できず、フリーな状態になっている。この状態は、固体表面に吸着した状態と類似しており、化学的に非常に活性な状態であると考えられる。

【0009】ケージ内に包接された O^{2-} イオンは、ケージ内にあるため、直接、外界雰囲気との反応が防がれている。しかし、高温度になると、熱膨張でケージのサイズが大きくなり、雰囲気からの酸素分子がケージのボトルネックを通過できるようになりケージ内に包接される。その結果以下の反応が起こる。 O^{2-} (ケージ内) + O_2 (ケージ内) $= \text{O}^-$ (ケージ内) + O_2^- (ケージ内) この反応の結果、 $\text{C}12\text{A}7$ 中には、大量の活性酸素ラジカルイオンが包接される。

【0010】すなわち、単位胞あたり2ヶ存在する酸素

イオン O^{2-} から2つの $\text{O}n^-$ が生成される。 $\text{O}n^-$ を高濃度に包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (2-m)\text{O}^{2-} (2m)\text{O}n^-$ と記述される。ここで、 $m \leq 2$ であり、 $\text{O}n^-$ と O^{2-} はケージ内に包接されている。ケージ内の酸素分子と雰囲気中の酸素分子は、ケージのボトルネックを通過できる高温度域では、雰囲気中の酸素分子と平衡状態にある。一般的には、ボイル・シャルルの法則により、温度が高くなると、 $\text{C}12\text{A}7$ 中の酸素分子は減少するので、より高温では、活性酸素イオンラジカルは減少すると考えられる。

【0011】合成された $\text{C}12\text{A}7$ に H_2O が含まれていると、 O^{2-} (ケージ内) + H_2O (ケージ内または結晶格子間) $= 2\text{OH}^-$ (ケージ内) の反応が起こり、ケージ内に OH^- イオンが包接される。 OH^- を高濃度に包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (2-m)\text{O}^{2-} (2m)\text{OH}^-$ と記述される。ここで、 $m \leq 2$ であり、 OH^- と O^{2-} はケージ内に包接されている。 H_2O 分子がケージのボトルネックを通過できる温度域では、ケージ中の H_2O は、雰囲気中の水蒸気と平衡状態にある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 X^- イオン包接機構では、 $\text{O}n^-$ および/または OH^- を高濃度に包接させるための出発化合物として化学当量組成 $\text{C}12\text{A}7$ を仮定しているが、その化合物の実存性、特に、その化合物の作成方法は知られていなかった。もし、 OH^- イオンを含まないか低濃度にしか含まない $\text{C}12\text{A}7$ 化合物、すなわち、化学当量組成の酸素元素を含む $\text{C}12\text{A}7$ 化合物、あるいは、実質的に化学当量組成とみなせる $\text{C}12\text{A}7$ 化合物が作成できれば、活性酸素ラジカルなどの X^- イオンを該化合物中に、より制御性良く、選択的かつ可逆的に包接させることが可能になると期待される。

【0013】 OH^- イオンは、 O_2^- イオンラジカルおよび/または O^- イオンラジカルに比べ、より安定に包接されており、 1200°C 以上の高温で長時間焼成しないと、雰囲気中に放出されない。また、 X^- イオンの総濃度は、最大、 O^{2-} 濃度の二倍であるので、 $\text{C}12\text{A}7$ 化合物中に包接される OH^- イオン濃度を低減化しないと、 $\text{O}n^-$ イオンラジカルなど他の X^- イオンの包接濃度を高めることができない。すなわち、 $\text{C}12\text{A}7$ 化合物中の OH^- イオン濃度を低減することができれば、 OH^- 以外の X^- イオン包接濃度を大きくすることができる。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略 $12:14$ の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を作成し、該化合物を 850°C 以上の温度で、雰囲気を制御した条件下

で長時間保持した後、該化合物を、例えば、約 100℃/秒以上の降温速度により急冷し、OH⁻イオンおよび On⁻イオンを $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にしか含まない C12A7 を得た。

【0015】該化合物は、2分子を含む単位胞に 66 個の酸素をもつ（2個のケージに包接された酸素イオンと 64 個の格子酸素）化学当量組成の C12A7 化合物と近似される。該化合物を制御した雰囲気中で、300℃以上 800℃以下、望ましくは、400℃以上 600℃以下の領域の一定温度に保つ、あるいは、緩やかに温度を上下させることにより、可逆的に、活性酸素ラジカルを包接、放出させることができる。

【0016】また、カルシウムとアルミニウムを概略 12:14 の原子当量比で混合した原料、望ましくは、炭酸カルシウムと γ-酸化アルミニウムを分子当量で 12:7 で混合した原料を、酸素分圧 0.1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下、好ましくは酸素分圧 1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-4} 気圧以下に制御した雰囲気内で、1200℃以上、好ましくは 1300℃の高温の条件下で、固相反応させ、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られる。

【0017】該雰囲気内で、得られた化合物を室温まで、例えば、約 600℃/時間以下、好ましくは約 100℃/時間以下の降温速度により徐冷した場合、該化合物には On⁻イオンが 10^{19} cm^{-3} を超えて包接されている。また、OH⁻イオンは、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか含まれていない。しかし、該雰囲気内で 850℃以上、好ましくは 900℃以上に保持し、その後、300℃以下、好ましくは室温にまで、例えば、約 100℃/秒以上の降温速度により急冷することにより、On⁻を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすることができる。

【0018】すなわち、こうして得られた C12A7 化合物には、X⁻で表されるマイナス一価のアニオンおよびアニオン分子を、濃度 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にしか包接しないものと包接する OH⁻イオンの濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、On⁻を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に包接するものがある。X⁻で表されるマイナス一価のアニオンおよびアニオン分子とは、OH⁻、On⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、および Au⁻である。活性酸素種 O₂⁻ (n=1) 及び/または O⁻ (n=1) 包接量は、電子スピン共鳴およびラマン散乱スペクトルにより分析できる。

【0019】図 2、図 3 に、On⁻を包接する C12A7 化合物のそれぞれ室温および 77K での電子スピン共鳴スペクトルを示す。用いたマイクロ波は、9.75 GHz である。室温では、磁界 343 mT に対称的な形状を持つ g=2.02 の吸収バンドが観測され、この吸収強度から、包接された On⁻濃度を定量することができる。また、77K の吸収バンドには、いくつかの構造が

見られる。吸収バンドは、 $g_x=2.00$ 、 $g_y=2.01$ 、 $g_z=2.07$ にて規定される O₂⁻イオンラジカルによる吸収バンドと、 $g_x=g_y=2.04$ 、 $g_z=2.00$ にて規定される O⁻イオンラジカルの吸収バンドの重ね合わせによって構成されている。それぞれの吸収バンドの強度から、O₂⁻および O⁻イオンラジカルの包接濃度を定量することができる。

【0020】図 4 に、O₂⁻ラジカルイオン濃度が、それぞれ、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、および $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 包接されている C12A7 化合物の室温でのラマン散乱スペクトルを示す。O₂⁻の濃度は、別途、電子スピン共鳴吸収バンド強度から定量した。O₂⁻イオンラジカルを $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 包接した C12A7 化合物では、ラマンシフト 1128 cm^{-1} に、O₂⁻イオンラジカルによるピークが見られる。該ラマンピークの強度から、包接されている O₂⁻を定量することができる。また、OH⁻イオン種包接量は、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルにより分析できる。

【0021】OH⁻イオンを包接する C12A7 化合物の室温での、赤外吸収スペクトルを図 5 に示す。3550 cm^{-1} 付近に、OH⁻イオンに基づく吸収バンドが観測される。この吸収バンドから、OH⁻イオンのモル吸光係数 ε を $\epsilon = 90 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ とし、OH⁻濃度を定量することができる。OH⁻イオンを包接する C12A7 化合物の室温でのラマン散乱スペクトルを図 6 に示す。ラマンシフト 3500 cm^{-1} 近傍に、OH⁻イオンによるピークが見られる。該ピークの強度から、OH⁻イオンを定量することができる。OH⁻イオン濃度は、核磁気共鳴スペクトルから、定量することもできる。一方、F⁻、Cl⁻、Br⁻、および Au⁻は、意図的に含有させない限り、C12A7 に包接されることはない。

【0022】焼成雰囲気の水蒸気分圧が 10^{-3} 気圧超のときは、包接される OH⁻イオンが、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 超になる。該化合物を酸素分圧 0.1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下、好ましくは酸素分圧 1 気圧以上、水蒸気分圧 10^{-4} 気圧以下に制御した雰囲気内で、1200℃以上で焼成すれば、OH⁻イオン濃度を減少させることができるが、この場合には、この温度に非常に長時間保持することが必要になる。

【0023】焼成温度が 1200℃未満では、酸素分圧 0.1 気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸化雰囲気中で焼成しても、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。焼成温度が 1449℃を超えると、原料が熔融し、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。固相反応で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を合成する場合、原料は、炭酸カルシウムと γ-酸化アルミニウムが適しているが、水酸化カルシウムもしくは酸化カルシウムと水酸化アルミニウムもしくは各種酸化アルミニウム (α、δ、θ 相) の組み合わせでも合成は

可能である。

【0024】活性酸素種を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の 77 K での電子スピン共鳴スペクトルは、 $g_x = 2.00$, $g_y = 2.01$, $g_z = 2.07$ にて規定されるスペクトルと、 $g_x = g_y = 2.04$, $g_z = 2.00$ にて規定されるスペクトルとの重ね合わせによって構成されている。これらの g 値はそれぞれ、固体中での O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの g 値と一致することから、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物には、 O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルが包接されていると結論される。

【0025】ESR 吸収バンドは、室温では、対称的であり、77 K の低温では、非対称になる。これは、室温では、ケージ内で O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルは回転運動しているが、低温では、ケージの壁にある Ca^{2+} イオンと静電的に結合し、空間的に固定されていることに対応している。また、吸収バンドの強度から O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの濃度を定量することができる。

【0026】該化合物のラマン散乱スペクトルには、 1130 cm^{-1} 付近に強い散乱ピークが見られる。このピークは、K. Nakamoto らによって報告されている (K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 1978, Wiley) O_2^- イオンラジカルのピークに一致する。ESR の吸収バンドと、ラマン散乱強度には、相関関係があり、ラマン散乱強度から、包接されている O_2^- イオンラジカル強度を定量することができる。

【0027】 O^- イオンラジカルを、 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物には、 OH^- が、 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 濃度以下しか含まれていない。 OH^- 濃度は、 3560 cm^{-1} 付近の赤外光吸収スペクトルを用いて定量できる (特願 2001-117546)。

【0028】こうして得られた OH^- イオン包接量 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以下かつ O^- イオン包接量 $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以下の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、酸素分圧 0.1 気圧以上、好ましくは、1 気圧以上かつ水蒸気分圧 10^{-3} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気中、 300°C から 800°C 、好ましくは、 400°C から 600°C の温度領域の一定温度に保持することにより、該化合物中に $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 超の高濃度に O^- イオンを含ませることができる。

【0029】一定温度に保持する代わりに、乾燥酸素中雰囲気中で高温焼成した該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、高温状態から温度を降下させ、その際、 300°C から 850°C の温度域を徐冷させても良い。徐冷速度は、該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の焼成の程度により成長した結晶粒子の大きさによるが、概ね $600^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下であれば良い。

【0030】該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に含まれた O^- イオンは、包接された酸素分子を介して、雰囲気中の酸素分

子と平衡状態にあるので、 300°C 以上の高温では、一部、雰囲気中の酸素分子と交換する。該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を電気絶縁状態に置くと、電気中性を保つ必要があるために、 O^- イオンは、該化合物に電子を奪われ、雰囲気中に、電気的中性な酸素ラジカル (O^\cdot) または酸素分子として放出される。該化合物に電場を印加し、外部からの電子供給を行なうと、 O^- イオンを、そのまま、雰囲気中に、放出させることができる。

【0031】また、表面に酸化されやすい化合物または分子が付着した場合は、電場を印加しなくても、 O^- イオン、特に O^- イオンラジカルは、付着した化合物または分子を酸化する。この場合は、酸化された化合物あるいは分子から、電子が該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に移動し、電気中性が保たれる。表面近傍の O_2^- イオンラジカルおよび/または O^- イオンラジカルは移動・放出されやすいので、炭化水素化合物のように酸化されやすい化合物に対しては 300°C 以下の低温でも該酸化反応が起こる。

【0032】すなわち、該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の表面では、 300°C 以下の低温でも酸化反応が起こるので、該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を 300°C 以下の低温で作用する酸化触媒および抗菌材として利用することができる。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ に包接された O^- イオンラジカルが電場で取り出される。または O^- が被酸化物との反応により消費されたときは、雰囲気中の O_2 が $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に取り込まれ、 O_2^- との反応で O^- イオンラジカルが生成される。

【0033】すなわち、該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、 300°C から 850°C に保持すると、雰囲気中の酸素分子を O_2^- イオンラジカルおよび/または O^- イオンラジカルに変換させる機能を有する。したがって、該化合物を酸素含有雰囲気中に保持すれば、酸化触媒作用を継続させることができる。酸素を含む自動車エンジン排ガスを該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に接触させることにより、自動車エンジン排ガス中に含有される炭化水素、炭素微粒子などの不完全燃焼化合物を酸化することができる。よって、該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、自動車エンジン排ガス浄化触媒として有用である。

【0034】 300°C 以上の高温で、 O^- イオンまたは酸素イオンあるいは酸素分子を放出させることができるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて、有機物を酸化することができる。 O^- イオン、特に、 O^- イオンは、優れた抗菌作用を持つことが知られており、 O^- イオンを多量に包接する本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を抗菌剤として使用することができる。表面での酸化反応は、 300°C より低温でも発生する。

【0035】該化合物中の O^- は、 850°C 以下では、化合物中に保持され、比較的フリーな状態で存在して、結晶中を移動できるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、イオン伝導体として使用することができ

る。X⁻イオンを $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にしか包接しない、すなわち、包接 O_2^- イオンを高濃度に含む C_{12}A_7 化合物は、 O_2^- イオンの移動によるイオン伝導体として使用することができる。また、該化合物の有するイオン伝導性と、各種化合物を酸化する能力を組み合わせることにより、酸化物固体燃料電池の電極材料として用いることができる。

【0036】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例 1

炭酸カルシウムとγ-アルミナを 12:7 の当量混合した原料粉末を、水蒸気圧: 10^{-4} 気圧以下の乾燥酸素 1 気圧の雰囲気中で、1300℃で2時間焼成した。その後、該乾燥酸素雰囲気中の室温領域に移動させ、そこに設置した水冷した白金ブロックに接触させた。この冷却過程での冷却速度は、約100℃/秒と計算された。得られた化合物は $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ であることをX線回折により確認した。

【0037】得られた化合物中に含まれるOH⁻イオン濃度は、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下と定量された。また、得られた化合物中に含まれる O_n^- イオンラジカル濃度は、電子スピン共鳴スペクトルから $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と定量された。すなわち、乾燥酸素雰囲気中で合成した C_{12}A_7 化合物を、室温まで、急冷することにより、OH⁻イオンおよび O_n^- イオンラジカルを、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にしか含まない C_{12}A_7 化合物が得られることが示された。

【0038】実施例 2

炭酸カルシウムとγ-アルミナを 12:7 の当量混合した原料粉末を、水蒸気分圧: 10^{-4} 気圧以下の乾燥酸素 1 気圧の雰囲気中で、1300℃で2時間焼成し、そのまま乾燥酸素 1 気圧中で600℃/時間の速度で、室温まで徐冷して合成した。得られた化合物は $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ であることをX線回折により確認した。得られた化合物中に含まれるOH⁻イオン濃度は、赤外線吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下と定量された。また、該化合物中に含まれる O_n^- イオン濃度は電子スピン共鳴スペクトルから O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの濃度は、それぞれ $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と定量された。すなわち、乾燥酸素雰囲気中で合成した C_{12}A_7 化合物を室温まで徐冷することにより、OH⁻イオンを $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか含まず、 O_n^- イオンを $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 含む C_{12}A_7 化合物が得られた。

【0039】実施例 3

炭酸カルシウムとγ-アルミナを 12:7 の当量混合した原料粉末を、水蒸気を含む空気中（酸素分圧: 0.2 気圧、水蒸気分圧: 10^{-3} 気圧）で、1300℃で2

時間焼成した後、さらに乾燥酸素 1 気圧の雰囲気中で、1300℃で2時間焼成し、そのまま乾燥酸素 1 気圧中で600℃/時間の速度で、室温まで徐冷して合成した。得られた化合物は $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ であることをX線回折により確認した。

【0040】得られた $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ 化合物中に含まれるOH⁻イオンは、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱スペクトルから $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下と定量された。また、該化合物に含まれる O_2^- イオンラジカル濃度をESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、ESRスペクトルから、 O^- イオンラジカルが $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 包接されていることがわかった。

【0041】実施例 2 および実施例 3 で得られた $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ 化合物に包接される O_n^- の総量は、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で、単位格子あたり 0.8 で、理論的に予想される最大合計値 $2 + 2 = 4$ の 20% である。

【0042】実施例 4

実施例 2 で得られた $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ の昇温・降温質量変化を測定した。測定室の雰囲気は、真空であった。その結果を、図 7 に示す。実施例 1 で得られた化合物は、昇温カーブでは、600~1350℃の温度範囲にわたって、質量の減少が見られ、さらに、降温カーブでも、昇温カーブに対応して、1400~900℃及び800~600℃の温度領域で、質量の増加が見られる。

【0043】実施例 5

実施例 2 で得られた $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{O}_{13}$ 化合物を、降温カーブの白丸で示した各温度（1350℃、1050℃、800℃および550℃）まで、乾燥酸素雰囲気中で4℃/分の降温速度で徐冷し、その温度に30分間保持した後、約100℃/秒の降温速度で、室温まで急冷した。急冷した各試料の O_n^- 濃度を電子スピン共鳴スペクトルから定量した。得られた O_n^- イオン濃度を図 8 に示した。この濃度は、急冷開始温度での O_n^- イオン包接量を示している。

【0044】したがって、 O_n^- イオンの包接は、550℃程度の温度から開始され、それより高温になると、包接量は次第に減少し、850℃以上では、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか包接されていないことが示された。また、この包接は可逆反応であり、温度の上下により、 O_n^- イオンを雰囲気に取り出せることが示された。さらに、850℃以上の高温から、試料を急冷することにより、 O_n^- イオン及びOH⁻イオンを $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下しか含まない C_{12}A_7 化合物が得られることも示された。

【0045】比較例 1

化学当量比の CaCO_3 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合粉末を、水蒸気圧 8×10^{-3} 気圧を含む大気中で、温度 1

300℃で固相反応させて、室温まで600℃/時間の降温速度で冷却して合成した。得られた粉末を200MPaの圧力で静水圧プレスすることによって得られた圧粉体を、酸素分圧1気圧、水蒸気分圧 10^{-4} 気圧以下の乾燥酸素雰囲気下で1300℃で12時間から48時間焼結した。12時間、24時間、48時間焼結した試料中に含まれるOH⁻イオン濃度を赤外吸収スペクトルから定量した。

【0046】OH⁻イオン濃度の焼結時間依存性を図9に示す。この図9から、水蒸気を 1×10^{-4} 気圧以上含む雰囲気中で合成したC12A7化合物には 1×10^{20} cm⁻³以上のOH⁻イオンが含まれ、該化合物を乾燥酸素雰囲気中1300℃で1000時間焼成しても、 3×10^{19} cm⁻³のOH⁻イオンを包接しつづけることが分かる。

【0047】すなわち、水蒸気圧の高い雰囲気中で焼成すると、OH⁻イオンが 2×10^{19} cm⁻³超の高濃度に含まれること、一度包接されたOH⁻イオンは、乾燥酸素中で焼成しても、短時間では、濃度を減少させることができないことが示された。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7化合物)の結晶構造を示す模式図である。

【図2】図2は、On⁻を含むC12A7化合物の室温

での電子スピン共鳴スペクトルの例を示すグラフである。

【図3】図3は、O⁻ (3×10^{18} cm⁻³)イオンラジカルのみを含むC12A7化合物およびO⁻ (2×10^{20} cm⁻³)とO₂⁻ (3×10^{20} cm⁻³)を同時に含むC12A7化合物の77Kでの電子スピン共鳴スペクトルの例を示すグラフである。

【図4】図4は、O₂⁻イオンラジカルを 3×10^{20} cm⁻³含むC12A7化合物のラマン散乱スペクトルの例を示すグラフである。

【図5】図5は、OH⁻イオンによる、3560cm⁻¹近傍の赤外吸収スペクトルの例を示すグラフである。

【図6】図6は、OH⁻イオンによる、3500cm⁻¹近傍のラマン散乱ピークの例を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例2で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の昇温・降温質量変化を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例2で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、急冷した試料のOn⁻濃度を示すグラフである。

【図9】図9は、比較例1で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に包接されるOH⁻イオンの濃度の温度1300℃における焼結時間による変化を示すグラフである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G076 AA02 AA18 AB02 AB06 AB09
AB18 BA38 BA40 BD02 BD04
BD06 DA01 DA16 DA30
5G301 CA02 CA12 CD10
5H018 AA06 AS01 BB01 BB12 EE13
HH05 HH08 HH09
5H026 AA06 BB01 BB08 CX05 EE13
HH00 HH05 HH08